

花状五水合碳酸镁的制备及形成机理研究

王余莲, 印万忠, 钟文兴, 侯英

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以菱镁矿为原料, 磷酸二氢钾为添加剂, 通过水溶液法合成了花状五水合碳酸镁. 利用扫描电子显微镜、X 射线衍射和 FT-IR 对晶体的微观形貌、晶相组成进行了分析, 探讨了热解时间对晶体形貌的影响, 分析了其形成机理, 研究了五水合碳酸镁的晶体结构. 结果表明, 热解时间为 30 min 时, 可获得长 1.5 ~ 3.0 μm , 宽 100 ~ 500 nm 的花状五水合碳酸镁. 五水合碳酸镁晶体中 Mg^{2+} 呈两种不同的八面体配位, 分别构成水合络阳离子 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和络阴离子 $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3^{2-})_2)^{2-}$, 其化学式为 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3^{2-})_2$. 磷酸二氢钾在五水合碳酸镁表面的吸附作用, 改变了各晶面的表面能和生长速度, 促使其异质成核并逐渐叠合形成花状体.

关键词: 菱镁矿; 制备; 五水合碳酸镁; 花状; 形成机理

中图分类号: TB 34 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2013)12-1783-04

Preparation and Formation Mechanism of Flower-like Magnesium Carbonate Pentahydrated

WANG Yu-lian, YIN Wan-zhong, ZHONG Wen-xing, HOU Ying

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WANG Yu-lian, E-mail: neu_yulianwang@sina.cn)

Abstract: Flower-like magnesium carbonate pentahydrated was prepared by aqua-solution method using magnesite as raw materials and potassium dihydrogen phosphate as additives. Microtopography and phase composition of the crystal were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and FT-IR. The influence of thermal decomposition time on the crystal morphology was explored. The formation mechanism of products was studied, as well as crystal structure of magnesium carbonate pentahydrated. The results showed that flower-like magnesium carbonate pentahydrated with 1.5 ~ 3.0 micrometers long and 100 ~ 500 nanometers wide, can be successfully synthesized under 30 min of thermal decomposition time. For the magnesium carbonate pentahydrated crystal, Mg^{2+} presents two different octahedral-coordination, which constitutes $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ and $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3^{2-})_2]^{2-}$, and its chemical formula is $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3^{2-})_2$. The adsorption of potassium dihydrogen phosphate on the surface of magnesium carbonate pentahydrated changes the surface energy and growth rate of individual crystal faces, promotes it to nucleate and gradually superimpose flower-like bodies.

Key words: magnesite; preparation; magnesium carbonate pentahydrated; flower-like; formation mechanism

五水合碳酸镁($\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)作为天然化合物被称为五水碳镁石(lansfordite),是一种非常少见的水合碳酸镁.因其特殊的结构和性能,五水合碳酸镁不仅在一般水合碳酸镁的应用领域具有价值^[1-2],在阻燃材料、抑烟材料等领域也具有广泛

的潜在应用价值.

常见的水合碳酸镁主要有针状^[3]、球状^[4]、棒状^[5]、聚合物状^[3]等形貌,这是由于水合碳酸镁具有自组装的性能.目前,关于三水合碳酸镁和碱式碳酸镁的制备及晶体研究较多,但主要是以化学试

收稿日期: 2013-04-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51074037).

作者简介: 王余莲(1987-),女,湖南衡阳人,东北大学博士研究生; 印万忠(1970-),男,浙江临安人,东北大学教授,博士生导师.

剂合成,制备方法通常有共沉淀法^[3-6]、碳化法^[4]、水热法^[2,7]等。而国内外关于五水合碳酸镁的制备及详细的晶体学研究的报道却比较少。五水合碳酸镁非常不稳定且多呈细晶集合体与变化产物 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 一起产出。刘百年等^[8-9]以氧化镁浆液为原料合成了块状五水合碳酸镁粗粒晶体,给出了其结构参数,并提出该晶体中存在双络离子配位,之后再未见有关报道。本文以菱镁矿为原料,磷酸二氢钾为添加剂,通过水溶液法合成了花状五水合碳酸镁,这种工艺能使矿产资源得到充分利用。研究了热解时间对五水合碳酸镁形貌的影响,通过 XRD、SEM 和 FT-IR 对产品的晶体结构和表观形貌进行了表征,初步分析了花状五水合碳酸镁的生长机理,并对其晶体构造进行了研究。

1 试验

1.1 原料

试验原料为辽宁宽甸的天然菱镁矿,其化学组成(质量分数,%)为 MgO 47.61, SiO_2 0.66, CaO 0.50, 烧失量 51.23。试验所用 KH_2PO_4 (磷酸二氢钾)为天津市科密欧化学试剂有限公司生产的分析纯试剂。

1.2 五水合碳酸镁的制备

将轻烧氧化镁(菱镁矿于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4.0 h 所得)与水温为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的去离子水按照 1:40 的固液比混合均匀,置于反应器中,在恒温水浴中搅拌一定时间。再往反应器中以 $0.16\text{ m}^3/\text{min}$ 的速率通入 CO_2 气体,搅拌,进行碳酸化反应。当溶液 pH 值达 7.10~7.50 左右时,停止通气和搅拌,过滤得碳酸氢镁溶液。往 $Mg(HCO_3)_2$ 溶液中加入一定量的磷酸二氢钾后,再将混合溶液置于一定温度的水浴中分别搅拌 20、30、60 min,所得产物经去离子水洗涤、过滤,随后置入电热鼓风干燥箱,于 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,即可得到产物。

1.3 表征与测试

采用日本 Shimadzu 公司的 SSX-550 扫描电子显微镜(加速电压为 20 kV)观察产物的微观形貌。通过荷兰帕纳科公司的 X-Pert 型 X 射线衍射仪进行物相结构分析,铜靶管压 40 kV,管电流 45 mA。采用美国 PerkinElmer 公司的 Spectrum One 型红外光谱仪分析产物的化学键合结构。

2 结果与讨论

2.1 花状五水合碳酸镁的制备

采用水碳化法制得前驱体溶液 $Mg(HCO_3)_2$,再往前驱体溶液中加入质量为溶液总质量 0.2%

的磷酸二氢钾,混合均匀后,在低温水浴中以 300 r/min 的速率搅拌热解 30 min。图 1 是在上述条件下制备所得五水合碳酸镁的 SEM 照片。从图中可以看出,五水合碳酸镁颗粒的形貌为由纳米针状物聚集而成的花状晶体,花瓣长为 $1.5\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$,宽为 $100\sim 500\text{ nm}$ 。

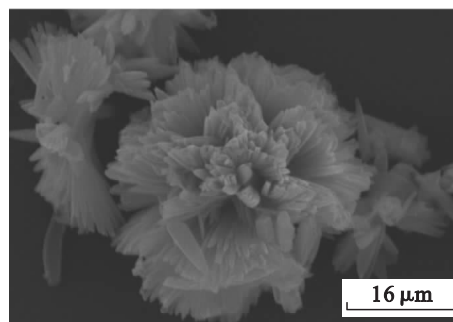


图1 五水合碳酸镁的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of magnesium carbonate pentahydrated

图 2 是添加磷酸二氢钾时所获得的花状五水合碳酸镁粉体的 XRD 图谱。从图 2 中可以看出, $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 的衍射峰位置与五水合碳酸镁晶体的标准图谱特征峰基本一致,说明所制备的粉体具有良好的晶体结构。在 $2\theta = 12.8^\circ$ 附近出现的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 衍射峰强度最大,同时还存在 $5MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $5MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 的衍射峰,说明该晶体中还存在少量其他水合碳酸镁,这证实了五水合碳酸镁不稳定,总是和 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 等水合碳酸镁一起产出。

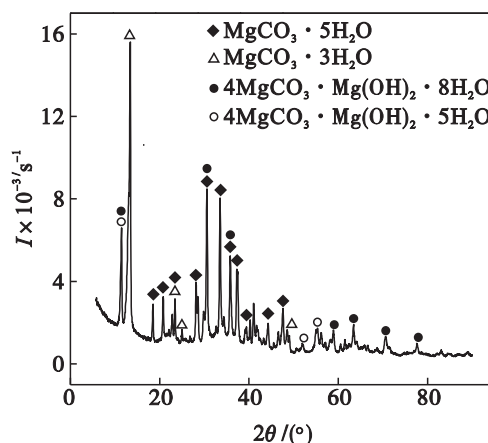


图2 热解产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of pyrolysis products

2.2 五水合碳酸镁的晶体结构

由产物的 XRD 结果可知五水合碳酸镁属于单斜晶系,其空间所属群为 $P2_1/C$,晶胞参数分别

为 $a = 73.46 \text{ nm}$ $b = 76.25 \text{ nm}$ $c = 124.75 \text{ nm}$ $\beta = 101.75^\circ$, $V = 6.871 \times 10^{-29} \text{ nm}^3$. 在此基础上, 用 Diamond 软件模拟出五水合碳酸镁沿 b, c 轴 [010] 方向的分子结构图、晶体结构图分别如图 3 图 4 所示.

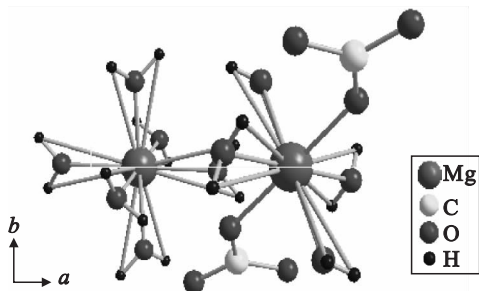


图 3 沿 c 轴 [010] 方向的五水合碳酸镁分子结构图
Fig. 3 Molecular structure of $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in projection parallel to c [010]

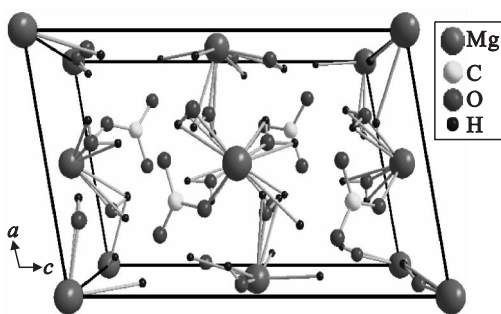


图 4 沿 b 轴 [010] 方向的五水合碳酸镁的晶体结构图
Fig. 4 Crystal structure of $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in projection parallel to b [010]

从图 3 和图 4 中可以看出, Mg 原子与 C 原子并不是直接相连, 单个晶胞内的 4 个 Mg^{2+} 都在对称中心上, 分别占据顶点和所有的面心位置, Mg^{2+} 均呈八面体配位, 配位数为 6, 并且具有两种不同的配位状态. 处在 $(0, 0, 0)$ 和 $(0, 1/2, 1/2)$ 位置的两个 Mg^{2+} 分别与 6 个 H_2O 分子呈稍有变形的八面体配位, 以水合络阳离子 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 形式存在; 处在 $(1/2, 0, 1/2)$ 和 $(1/2, 1/2, 0)$ 位置的另两个 Mg^{2+} 则分别与两个对角位置的 CO_3^{2-}

和 4 个 H_2O 分子呈稍有变形的八面体配位, 以络阴离子 $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3^{2-})_2)^{2-}$ 形式存在. 由此可知, 五水合碳酸镁是一种内外界离子都由带异号电荷的络合离子构成的新型无机盐水合物, 其化学式应为 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3^{2-})_2$, 这与文献 [8-9] 描述一致.

在五水合碳酸镁晶体中存在 $\text{Mg}-\text{H}$, $\text{Mg}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$ 等化学键, 每个水分子和 CO_3^{2-} 都参与了氢键的生成. 由前面所述该晶体中 Mg^{2+} 同时出现两种不同的八面体配位, 形成带相反电荷的两种水合络离子, 可知络阳离子 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 内部以及络阳离子 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和络阴离子 $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3^{2-})_2)^{2-}$ 之间生成了一定数量的较强氢键. 较多和较强的氢键有利于五水合碳酸镁晶体的稳定.

2.3 花状五水合碳酸镁的形成机理

为了探讨花状五水合碳酸镁的形成机理, 本文给出了制备过程中不同热解时间所取样品的 SEM 照片, 如图 5 所示. 当热解时间为 20 min 时, 体系里大量花状聚集体初步形成(图 5a), 当反应时间延长至 30 min 时, 花瓣状聚集体的结构进一步完善(图 5b). 随着热解时间延长, 每个花状聚集体中针状物的数目增多, 形貌逐渐复杂化. 当反应时间为 60 min 时, 得到大量如图 5c 所示的花瓣状聚集体, 进一步延长反应时间至 90 min, 形貌依旧保持不变. 这是因为 CO_3^{2-} 对质子 H^+ 具有较强的亲和力, 加入酸性添加剂磷酸二氢钾时, 碳酸氢镁溶液的溶解度增大, 导致其具有相对较低的过饱和度. 当过饱和度较低时, 成核速率较低. 一方面, 磷酸二氢钾表面富含大量的羟基, 与五水合碳酸镁之间形成氢键连接, 促使五水合碳酸镁在其表面异质成核; 另一方面, 在五水合碳酸镁晶体生长过程中, 磷酸二氢钾在其表面的吸附作用, 改变了各晶面的表面能和生长速度, 已成核的晶核不再继续自发成核, 溶液中溶质就向已成核长大的晶粒上逐渐叠合, 从而形成了花状五水合碳酸镁.

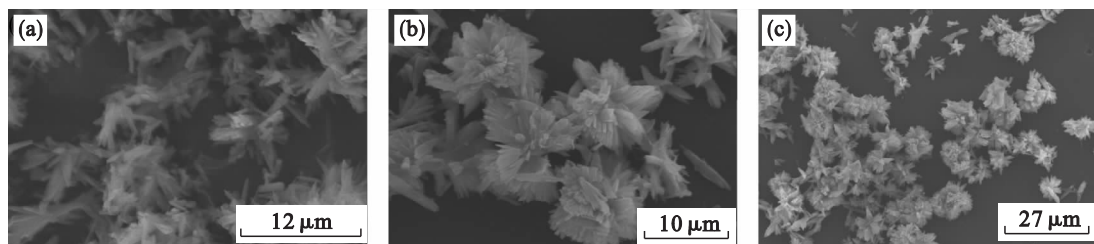


图 5 不同热解时间形成的水合碳酸镁的 SEM 图像
Fig. 5 SEM images of magnesium carbonate hydrate synthesized at different pyrolysis time
(a) —20 min; (b) —30 min; (c) —60 min.

图6为制备的花状五水合碳酸镁的FT-IR图谱.其中 $3\,300\sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 处是不同类型O—H键的伸缩振动峰, $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 处是C—O键的振动峰, $1\,456\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处为 CO_3^{2-} 不同类型的振动峰, $1\,049\sim 990\text{ cm}^{-1}$ 附近是碳酸氢根中O—H...O的非平面弯曲振动峰^[10], $500\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处则为Mg—O—Mg的吸收峰.经分析得出,五水合碳酸镁中的 CO_2 不是以 CO_3^{2-} 而是以 HCO_3^- 与金属离子结合成碳酸氢盐的形式存在,从而证实了磷酸二氢钾作为添加剂,可通过化学键合作用促进花状五水合碳酸镁晶体的成核和生长.

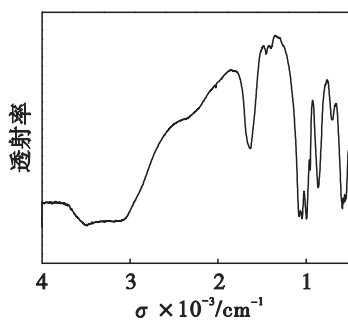


图6 五水合碳酸镁的FT-IR谱图
Fig. 6 FT-IR spectra of magnesium carbonate pentahydrated

3 结 论

1) 以菱镁矿为原料,质量为溶液总质量0.2%的磷酸二氢钾为添加剂,热解时间为30 min,采用水溶液法合成了花状五水合碳酸镁,其长为 $1.5\sim 3.0\ \mu\text{m}$,宽为 $100\sim 500\text{ nm}$.这种工艺能使矿产资源得到充分利用.

2) 五水合碳酸镁晶体中 Mg^{2+} 均呈八面体配位,并具有两种不同的配位状态,其化学式为 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3^{2-})_2$.

3) 磷酸二氢钾表面富含大量的羟基,与五水合碳酸镁之间形成氢键连接,促使五水合碳酸镁在其表面异质成核,同时磷酸二氢钾在其表面的吸附作用,改变了各晶面的表面能和生长速度,使

已成核的晶核不再继续自发成核,逐渐叠合形成花状聚集体.

参考文献:

- [1] Freitag F, Kleinebudde P. How do roll compaction/dry granulation affect the tableting behaviour of inorganic materials—comparison of four magnesium carbonates [J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2003 19: 281–289.
- [2] Botha A, Strydom C A. Preparation of amagnesium hydroxyl carbonate from magnesium hydroxide [J]. *Hydrometallurgy*, 2001 62: 175–183.
- [3] Klopogge J T, Martens W N, Nothdurft L, et al. Low temperature synthesis and characterization of nesquehonite [J]. *Journal of Materials Science Letters* 2003 22: 825–829.
- [4] 陈敏,李月圆,王健东,等.利用菱镁矿制备碳酸镁晶须[J].*硅酸盐学报*, 2009 37(10): 1649–1653.
(Chen Min, Li Yue-yuan, Wang Jian-dong, et al. Preparation of magnesium carbonate whiskers by magnesite [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* 2009 37(10): 1649–1653.)
- [5] Yan P K, Wang B, Gao Y J. Study on synthesis of the high aspect ratios nesquehonite whiskers [J]. *Advance Materials Research* 2011 239/242: 1118–1122.
- [6] Choudhary V R, Pataskar S G, Gunjekar V G, et al. Influence of preparation conditions of basic magnesium carbonate on its thermal-analysis [J]. *Thermochimica Acta*, 1994 232: 95–110.
- [7] Mitsuhashi K, Tagami N, Tanabe K, et al. Synthesis of microtubes with a surface of “house of cards” structure via needlelike particles and control of their pore size [J]. *Langmuir* 2005 21: 3659–3663.
- [8] 刘百年,周相廷,崔秀山,等.五水合碳酸镁——具有新的配位方式的一种无机盐合物[J].*有色金属*, 1989, 41(4): 77–81.
(Liu Bai-nian, Zhou Xiang-ting, Cui Xiu-shan, et al. Magnesium carbonate pentahydrated – an inorganic hydrated compound with new coordinated configuration in structure [J]. *Nonferrous Metals*, 1989 41(4): 77–81.)
- [9] 刘百年,周相廷,崔秀山,等. $\text{MgCO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体的合成及晶体结构的研究[J].*中国科学: B辑*, 1989 32(12): 1302–1308.
(Liu Bai-nian, Zhou Xiang-ting, Cui Xiu-shan, et al. Synthesis and crystal structure of magnesium carbonate pentahydrated [J]. *Science in China: Series B*, 1989 32(12): 1302–1308.)
- [10] Coleyshaw E E, Crump G, Griffith W P. Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, lansfordite and nesquehonite [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2003 59: 2231–2239.